

## СИНТЕЗ ГЕТЕРО-ДИРАДИКАЛОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРА

Д.Е. Воткина, П.В. Петунин

Научный руководитель: доцент, к.х.н. П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [dvotkina@mail.ru](mailto:dvotkina@mail.ru)

## SYNTHESIS OF HETERO-DIRADICALS VIA SONOGASHIRA REACTION

D.E. Votkina, P.V. Petunin

Scientific Supervisor: assistant professor, PhD P.S. Postnikov

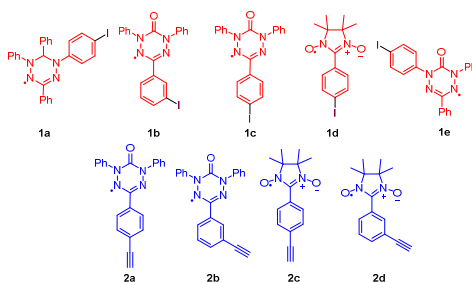
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [dvotkina@mail.ru](mailto:dvotkina@mail.ru)

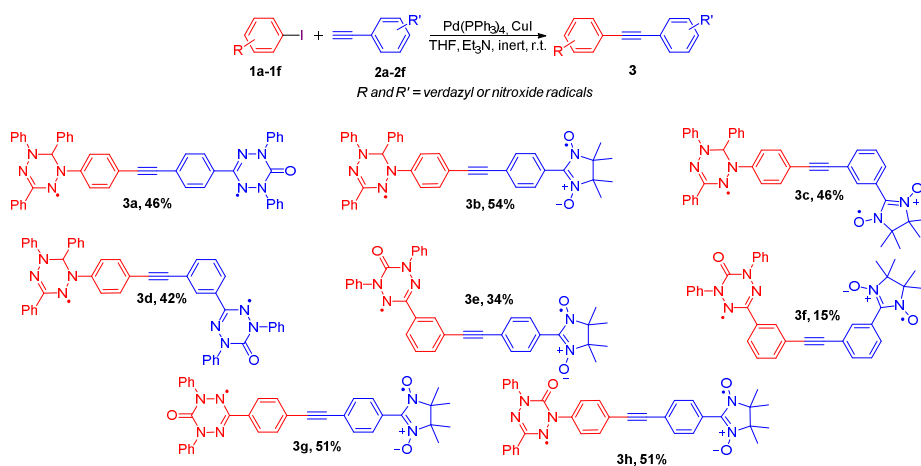
**Abstract.** *Iodine- and ethynyl-containing verdazyls, and nitronyl nitroxides were investigated as building blocks for the synthesis of multi-spin systems via the Sonogashira coupling. The reactivity of the building blocks indicates that oxoverdazyl iodides are effective starting components for the synthesis of diradicals via the Sonogashira reaction. The described method allows combining different spin moieties, thereby simplifying the design of tolane-bridged diradicals and screening of their properties. The novel obtained compounds were characterized by cyclic voltammetry (CVA), UV-Vis and electron spin resonance (ESR) spectroscopies. Although the electrochemical investigation and electronic spectra showed a negligible influence of radical moieties on each other, ESR data revealed a strong exchange interaction between two unpaired electrons.*

**Введение.** Чисто органические высокоспиновые системы на основе вердазильных, нитроксильных, тритильных и феноксильных радикалов широко используются как метки для изучения биологических систем [1], в качестве агентов динамической ядерной поляризации [2], как потенциальные компоненты квантовых компьютеров [3]. Несмотря на высокую востребованность мультиспиновых соединений, поиск подхода к синтезу таких систем является актуальной задачей. Например, известны примеры синтеза высокоспиновой системы на основе нитронил-нитроксильных радикалов, которые являются многостадийными, а также имеют сложности, связанные с низкой стабильностью парамагнитных центров в условиях проводимых реакций [4, 5]. В то время как синтез дирадикалов на основе вердазилов в литературе представлен всего одним примером [6]. Однако, вердазильные радикалы отличаются высокой стабильностью, устойчивостью к кислороду и влаге [7], что делает их перспективными строительными блоками для создания мультиспиновых систем. Таким образом, целью нашей работы является разработка общего подхода к синтезу широко ряда мультиспиновых систем на основе вердазильных радикалов.

**Экспериментальная часть.** На первом этапе было необходимо синтезировать иод- **1a-e** и этинил-замещенные **2a-d** спин-содержащие блоки по ранее разработанной нами схеме (рисунок 1) [8].

Рис. 1. Структура спин-содержащих строительных блоков **1** и **2**

Далее полученные соединения вводились в реакцию Соногашира. Реакцию проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина. В качестве катализатора был использован тетраakis(трифенилфосфин)палладий, со-катализатора – иодид меди (I). В результате были получены соединения **3** (рисунок 2).

Рис. 2. Синтез дирадикалов **3**

**Результаты.** Ранее нами было показано, что N-замещенные иодиды Kuhn-вердазилов активнее вступают в реакцию Соногашира, чем C-замещенные [9]. Поэтому в данной работе в качестве спин-содержащих блоков на основе Kuhn-вердазилов использовали радикал **1a**, который вовлекался в реакцию кросс-сочетания с радикалами **2a**, **2b**, **2c**, **2d** с образованием соответствующих дирадикалов **3a**, **3b**, **3c** и **3d** с приемлемыми выходами. Полная конверсия исходных соединений достигалась через 8 часов после начала реакции.

Для получения дирадикалов **3e**, **3f**, **3g** возможны два подхода к синтезу. Так, реакция между иод-замещенным оксовердазилом **1c** и этинил-содержащим нитронил-нитроксидом **2c** позволяет получить дирадикал **3g** с более высоким выходом, чем в случае использования радикалов **1d** и **2a** для синтеза **3g**. Более низкая реакционная способность **1d** в сравнении с **1c** может объясняться ранее полученными нами результатами при изучении окислительного присоединения галогенидов радикалов к  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Ранее было найдено, что при взаимодействии радикала **1d** с  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  образуется палладиевый аддукт с выходом 40%, в то время как при присоединении радикала **1c** выход интермедиата составляет 92% [8]. Учитывая данный факт, были получены другие дирадикалы **3e** и **3f** при использовании соответствующих спин-содержащих строительных блоков **1b** и **2c** или **2d**. Конверсия субстратов достигалась через 6 часов после начала реакции. Интересным оказался тот факт, что соединение **3f** было получено с низким выходом по сравнению с другими дирадикалами. Мы считаем, что это связано со стерическими затруднениями при транс-цис изомеризации или восстановительного элиминирования.

Также в данной реакции был исследован 6-оксовердазильный радикал, замещенный по атому азота. Так, при взаимодействии блоков **1e** и **2c** была получена мультиспиновая система **3h** с выходом 51%, основываясь на этом факте, можно предположить, что N-замещенные оксовердазильные радикалы обладают такой же реакционной способностью, что и C-замещенные 6-оксовердазили.

**Закключение.** В ходе исследования были впервые получены мультиспиновые системы на основе вердазильных и нитронил-нитроокисльных радикалов с использованием реакции Соногашира со средними выходами. Описанный нами подход позволяет комбинировать спин-содержащие блоки в одну стадию, в результате чего было получены дирадикалы, свойства которых изучены с помощью ESR, UV-Vis и CVA. Было обнаружено, что реакционная способность спин-содержащих строительных блоков уменьшается в ряду: оксовердазили, N-связанные 'Kuhn'-вердазили, нитронил-нитроокислы. Таким образом, можно сделать вывод, что реакция Соногашира является удобным и эффективным подходом для синтеза мультиспиновых систем.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. D. Tsvetkov, M. K. Bowman, Y. A. Grishin, Pulsed Electron–Electron Double Resonance, Springer International Publishing, Cham, 2019. – P. 37-65;
2. D. Wissner, G. Karthikeyan, A. Lund, G. Casano, H. Karoui, M. Yulikov, G. Menzildjian, A. C. Pinon, A. Porea, F. Engelke, BDPA-nitroxide biradicals tailored for efficient dynamic nuclear polarization enhanced solid-state NMR at magnetic fields up to 21.1 T // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – V. 140. – P. 13340–13349.
3. Gaudenzi, R., de Bruijckere, J., Reta, D., Moreira, I. D. P., Rovira, C., Veciana, J., Burzurí, E. Redox-Induced Gating of the Exchange Interactions in a Single Organic Diradical // ACS nano. – 2017. – V. 11. – P. 5879-5883.
4. T. Kurata, K. Koshika, F. Kato, J. Kido, H. Nishide, An unpaired electron-based hole-transporting molecule: triarylamine-combined nitroxide radicals // Chemical communications. – 2007. – V. 2. – P. 2986–2988.
5. M. L. Kirk, D. A. Shultz, J. Zhang, R. Dangi, L. Ingersol, J. Yang, N. S. Finney, R. D. Sommer, L. Wojtas, Heterospin biradicals provide insight into molecular conductance and rectification // Chemical science. – 2017. – V. 8. – P. 5408–5415;
6. Takahashi, Y., Miura, Y., Yoshioka, N. Magnetic Interaction Observed in Hetero Biradical Derivatives Containing a 2,2,5,5 Tetramethylpyrrolin 1 yloxyl Unit as a Localized Spin Center // ChemPhysChem – 2018. – V. 19., №2. – P. 175-179.
7. Hicks R. (ed.). Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds. – John Wiley & Sons. – 2011. – P. 245.
8. P. V. Petunin, D. E. Votkina, M. E. Trusova, T. V. Rybalova, E. V. Amosov, M. N. Uvarov, P. S. Postnikov, M. S. Kazantsev, E. A. Mostovich, Oxidative addition of verdazyl halogenides to Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> // New Journal of Chemistry – 2019. – V. 43. – P. 15293–15301;
9. Petunin, P. V., Martynko, E. A., Trusova, M. E., Kazantsev, M. S., Rybalova, T. V., Valiev, R. R., Postnikov, P. S Verdazyl Radical Building Blocks: Synthesis, Structure, and Sonogashira Cross Coupling Reactions // European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – V. 2018., №34. – P. 4802-4811.